

47 00 2 2 6 1

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



12 11 2004

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

103 44 899.3

**Anmeldetag:**

26. September 2003

**Anmelder/Inhaber:**

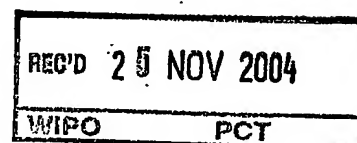
Symrise GmbH & Co KG,  
37603 Holzminden/DE

**Bezeichnung:**

Verwendung von 3-Cyclohexenyl-1-propanol als  
Riechstoff

**IPC:**

C 11 B 9/00



Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Oktober 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Kahle

BEST AVAILABLE COPY

**Bremen**  
Patentanwälte  
European Patent Attorneys  
Dipl.-Ing. Günther Eisenführ  
Dipl.-Ing. Dieter K. Speiser  
Dr.-Ing. Werner W. Rabus  
Dipl.-Ing. Jürgen Brügge  
Dipl.-Ing. Jürgen Klinghardt  
Dipl.-Ing. Klaus G. Göken  
Jochen Ehlers  
Dipl.-Ing. Mark Andres  
Dipl.-Chem. Dr. Uwe Stilknböhrer  
Dipl.-Ing. Stephan Keck  
Dipl.-Ing. Johannes M. B. Wasiljeff  
Patentanwalt  
Dipl.-biotechnol. Heiko Sendrowski

Rechtsanwälte  
Ulrich H. Sander  
Christian Spintig  
Sabine Richter  
Harald A. Förster

**Martinistrasse 24**  
**D-28195 Bremen**  
Tel. +49-(0)421-3635 0  
Fax +49-(0)421-3378 788 (G3)  
Fax +49-(0)421-3288 631 (G4)  
mail@eisenfuhr.com  
http://www.eisenfuhr.com

**Hamburg**  
Patentanwalt  
European Patent Attorney  
Dipl.-Phys. Frank Meier

Rechtsanwälte  
Rainer Böhm  
Nicol A. Schrömgens, LL. M.

**München**  
Patentanwälte  
European Patent Attorneys  
Dipl.-Phys. Heinz Nöth  
Dipl.-Wirt.-Ing. Rainer Fritsche  
Lbm.-Chem. Gabriela Leißler-Gers  
Dipl.-Ing. Olaf Ungerer  
Patentanwalt  
Dipl.-Chem. Dr. Peter Schuler

**Berlin**  
Patentanwälte  
European Patent Attorneys  
Dipl.-Ing. Henning Christiansen  
Dipl.-Ing. Joachim von Oppen  
Dipl.-Ing. Jutta Kaden  
Dipl.-Phys. Dr. Ludger Eckey

**Alicante**  
European Trademark Attorney  
Dipl.-Ing. Jürgen Klinghardt

Bremen, 25. September 2003  
Unser Zeichen: SA 5462-01DE UST/JAN/kl  
Durchwahl: 0421/36 35 13

Anmelder/Inhaber: SYMRISE GMBH & CO. KG  
Amtsaktenzeichen: Neuanmeldung

Symrise GmbH & Co. KG  
Mühlenfeldstraße 1, 37603 Holzminden

---

### Verwendung von 3-Cyclohexenyl-1-propanol als Riechstoff

---

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige Verwendung von 3-Cyclohexenyl-1-propanol, die Verbindung enthaltende Riechstoffkompositionen und parfümierte Artikel sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Riechstoffkomposition mit der Verbindung.

- 5 Trotz einer Vielzahl bereits vorhandener Riechstoffe besteht in der Parfümindustrie auch weiterhin ein genereller Bedarf an neuen Riechstoffen, die über Ihre primären, nämlich geruchlichen Eigenschaften hinaus zusätzliche positive Sekundäreigenschaften besitzen, wie z.B. eine höhere Stabilität unter bestimmten
- 10 Anwendungsbedingungen, eine höhere Ausgiebigkeit, ein besseres Haftungsvermögen oder aber auch bessere dermatologische und toxikologische Resultate gegenüber vergleichbaren Riechstoffen.

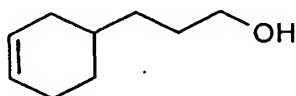
Gerade in der jüngsten Vergangenheit wurden bezüglich der zuletzt genannten Eigenschaften zunehmend Bedenken gegenüber einigen häufig eingesetzten Riechstoffe geäußert. Es ist zu erwarten, dass deren Einsatz zukünftig limitiert wird oder auf den Einsatz gänzlich  
5 verzichtet werden muss. Ein solcher Riechstoff ist z.B. Zimtaldehyd, der, wie sein Name schon sagt, sich durch einen ausgeprägten Zimtgeruch auszeichnet.

Es besteht daher in der Parfümindustrie ein Bedarf an weiteren Riechstoffen, die sich zur Herstellung von Riechstoffkompositionen oder  
10 parfümierten Artikeln eignen. Insbesondere besteht ein Bedarf an Riechstoffen mit Zimtcharakter, die in der Lage sind, in Riechstoff-, insbesondere Parfümkompositionen einen zimtartige Geruchsnote zu erzeugen. Die Riechstoffe sollen insbesondere keine negativen toxikologischen Eigenschaften haben.

15 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die erfindungsgemäße Verwendung nach Anspruch 1, die Riechstoffkomposition oder den parfümierten Artikel nach Anspruch 4 und das Herstellungsverfahren für eine Riechstoffkomposition nach Anspruch 8 gelöst.

20 Der Erfindung liegt u.a. die überraschende Erkenntnis zugrunde, dass sich die Verbindung 3-Cyclohexenyl-1-propanol als Riechstoff eignet. Der Riechstoff kann als R-konfiguriertes Enantiomer, S-konfiguriertes Enantiomer oder beliebiges Gemisch der beiden Enantiomeren, insbesondere als Racemat, vorliegen.

25 Die Strukturformel von 3-Cyclohexenyl-1-propanol (IUPAC: Cyclohex-3-enylpropan-1-ol) ist nachfolgend wiedergegeben:



Die Verbindung ist an sich aus der Literatur bekannt:

J. Org. Chem. 1968, 33(7), 2991-2993 beschreibt die Synthese von 3-Cyclohexenyl-1-propanol ausgehend von 3-Cyclohexenylcarbonylchlorid durch Grignard-Reaktion mit Ethylenoxid.

5 In Synthesis 1976, 6, 391-393 wird u.a. am Beispiel von 3-Cyclohexenyl-1-propanol eine neuartige Synthese von primären Alkoholen unter Aktivierung einer Cyanogruppe beschrieben.

10 In J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, 4, 233-234 wird über eine neue Synthese von 3-Cyclohexenyl-1-propanol durch reduktive Carbonylierung von Alkenen mit zwitterionischen Rhodium-Komplexen als Katalysatoren berichtet.

In allen Publikationen wird nichts über die olfaktorischen Eigenschaften von 3-Cyclohexenyl-1-propanol ausgesagt.

15 Es wurden nun gefunden, dass sich 3-Cyclohexenyl-1-propanol hervorragend zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken eines Geruchs mit einer oder mehreren der Noten hydrozimmtalkohol-artig, pilzig, heuig, zimtig, balsamisch, blumig und/oder eines Nachgeruchs mit einer oder mehreren der Noten rosig, fruchtig, damascenon-artig eignet.

20 Besonders eignet sich 3-Cyclohexenyl-1-propanol zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken einer zimtartigen Geruchsnote. Die Tatsache, dass diese Verbindung einen ausdrucksstarken zimtartigen Geruch aufweist ist besonders überraschend, da es sich nicht - wie bei den gängigen Riechstoffen mit zimtartiger Geruchsnote - um einen aromatischen Aldehyd, sondern um einen alicyclischen Alkohol handelt.

25 Üblicherweise führt ein Wechsel der Funktionalitäten auch bei sonst strukturell ähnlichen Verbindungen zu deutlich unterschiedlichen olfaktorischen Eigenschaften. Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt

exemplarisch ausgewählte Duftbeschreibungen strukturell ähnlicher alicyclischer Alkohole und bekannter Aldehyde (Quelle: S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, Vol. I und II, Montclair, N. J., 1969, Selbstverlag oder K. Bauer, D. Garbe und H. Surburg, Common  
5 Fragrance and Flavor Materials, 4<sup>rd</sup>. Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001). Wie ersichtlich zeigt keiner der Alkohole eine zimtartige Geruchsnote. Dagegen ist eine solche Geruchsnote typisch für aromatische Aldehyde. Somit war es besonders überraschend, dass der erfindungsgemäße Alkohol eine zimtartige Geruchsnote aufweist.

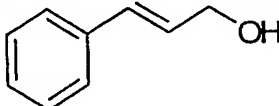
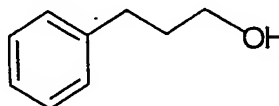
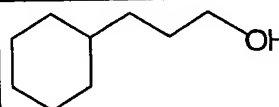
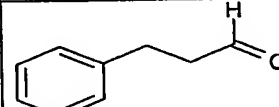
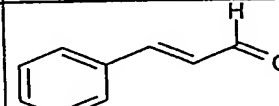
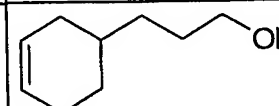
<u>Name</u>	<u>Struktur</u>	<u>Geruchsbeschreibung</u>
Zimtalkohol		süß, balsamisch, blumig, Hyacinthe, Rosen-Aspekte
Dihydrozimtalkohol		süß, balsamisch, Hyacinthe, blumig, warm und mild
Cyclohexylpropanol		sehr mild, süß, balsamisch, blumig, weniger blumig als Hydrozimtalkohol, keine Rosen-Aspekte
Dihydrozimtaldehyd		Hyacinthe, erdig, warm, Kirsche, Zimt, Pflaume
Zimtaldehyd		Zimt, würzig, aromatisch, Nelke, süß, Kassia
Cyclohexenylpropanol		Hydrozimtalkohol, pilzig, Heu, balsamisch, Rosalva, rosig, Phenylethylalkohol, Zimt, Styrax, süß, blumig

Tabelle 1

10 Erfindungsgemäß enthält weiterhin eine Riechstoffkomposition oder ein parfümierter Artikel 3-Cyclohexenyl-1-propanol. Die olfaktorischen Eigenschaften, stofflichen Eigenschaften, wie Löslichkeit in gängigen

kosmetischen Lösungsmitteln, Kompatibilität mit den gängigen weiteren Bestandteilen derartiger Produkte, etc., sowie die toxikologische Unbedenklichkeit der Verbindung unterstreichen die besondere Eignung der Verbindung für die genannten Einsatzzwecke.

- 5 Besonders bevorzugt sind Riechstoffkompositionen oder parfümierte Artikel, die eine Menge an 3-Cyclohexenyl-1-propanol enthalten, die ausreicht, um eine zimtartige Geruchsnote zu vermitteln, zu modifizieren und/oder zu verstärken.

- 10 Ferner ist bevorzugt, wenn eine Menge an 3-Cyclohexenyl-1-propanol in Riechstoffkompositionen oder parfümierte Artikel enthalten ist, die ausreicht, um eine oder mehrere der Geruchsnoten hydrozimmtalkohol-artig, pilzig, heuig, zimtig, balsamisch, blumig und/oder eine oder mehrere der Nachgeruchsnoten rosig, fruchtig, damascenon-artig zu vermitteln, zu modifizieren und/oder zu verstärken.

- 15 Eine Riechstoffkomposition wird erfindungsgemäß hergestellt, indem 3-Cyclohexenyl-1-propanol mit üblichen weiteren Bestandteile einer Riechstoffkomposition vermischt wird, wobei das 3-Cyclohexenyl-1-propanol in einer Menge eingesetzt wird, die ausreicht, um der Riechstoffkomposition eine Geruchsnote zu vermitteln, zu modifizieren und/oder zu verstärken. Dabei werden insbesondere zimtartige Geruchsnoten in vielfältigen Parfümkompositionen eingesetzt, z.B. auch in Blumenduft-Themen. Das untenstehende Beispiel eines „Weißblüten“-Duftthemas demonstriert in anschaulicher Weise den olfaktorischen Effekt von 3-Cyclohexenyl-1-propanol.

- 25 3-Cyclohexenyl-1-propanol eignet sich wegen seiner olfaktorischen Eigenschaften vorzüglich für den Einsatz in Parfümkompositionen. Die Verbindung kann dabei als Einzelstoff oder einer Vielzahl weiterer Riechstoffe kombiniert in einer zahlreichen Produkten verwendet werden. Besonders vorteilhaft lässt sich die Verbindung mit anderen

Riechstoffen in verschiedenen, unterschiedlichen Mengenverhältnissen zu neuartigen Parfümkompositionen kombinieren.

Beispiele für Riechstoffe, mit denen der erfindungsgemäße Alkohol vorteilhaft kombiniert werden können, finden sich z.B. in S. Arctander, 5 Perfume and Flavor Chemicals, Vol. I und II, Montclair, N. J., 1969, Selbstverlag oder K. Bauer, D. Garbe und H. Surburg, Common Fragrance and Flavor Materials, 4rd. Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001. Im einzelnen seien genannt:

**Extrakte aus natürlichen Rohstoffen** wie Etherische Öle, Concretes, 10 Absolues, Resine, Resinoide, Balsame, Tinkturen wie z. B.

Ambratinktur; Amyrisöl; Angelicasamenöl; Angelicawurzelöl; Anisöl; Baldrianöl; Basilikumöl; Baummoos -Absolue; Bayöl; Beifußöl; Benzoeresin; Bergamotteöl; Bienenwachs-Absolue; Birkenteeröl; Bittermandelöl; Bohnenkrautöl; Buccoblätteröl; Cabreuvaöl; Cadeöl; 15 Calmusöl; Campheröl; Canangaöl; Cardamomenöl; Cascarillaöl; Cassiaöl; Cassie-Absolue; Castoreum-absolue; Cedernblätteröl; Cedernholzöl; Cistusöl; Citronellöl; Citronenöl; Copaivabalsam; Copaivabalsamöl; Corianderöl; Costuswurzelöl; Cuminöl; Cypressenöl; Davanaöl; Dillkrautöl; Dillsamenöl; Eau de brouts-Absolue; Eichenmoos-Absolue; Elemiöl; Estragonöl; Eucalyptus-citriodora-Öl; Eucalyptusöl; 20 Fenchelöl ; Fichtennadelöl; Galbanumöl; Galbanumresin; Geraniumöl; Grapefruitöl; Guajakholzöl; Gurjunbalsam; Gurjunbalsamöl; Helichrysum-Absolue; Helichrysumöl; Ingweröl; Iriswurzel-Absolue; Iriswurzelöl; Jasmin-Absolue; Kalmusöl; Kamillenöl blau; Kamillenöl 25 römisch; Karottensamenöl; Kaskarillaöl; Kiefernadelöl; Krauseminzöl; Kümmelöl; Labdanumöl; Labdanum-Absolue; Labdanumresin; Lavandin-Absolue; Lavandinöl ; Lavendel-Absolue; Lavendelöl; Lemongrasöl; Liebstocköl; Limetteöl destilliert; Limetteöl gepreßt; Linaloeöl; Litsea-cubeba-Öl; Lorbeerblätteröl; Macisöl; Majoranöl; Mandarinenöl; 30 Massoirindenöl; Mimosa-Absolue; Moschuskörneröl; Moschustinktur;

Muskateller-Salbei-Öl; Muskatnußöl; Myrrhen-Absolue; Myrrhenöl;  
Myrtenöl; Nelkenblätteröl; Nelkenblütenöl; Neroliöl; Olibanum-Absolue;  
Olibanumöl; Opopanaxöl; Orangenblüten-Absolue; Orangenöl;  
Origanumöl; Palmarosaöl; Patchouliöl; Perillaöl; Perubalsamöl;  
5 Petersilienblätteröl; Petersiliensamenöl; Petitgrainöl; Pfefferminzöl;  
Pfefferöl; Pimentöl; Pineöl; Poleyöl; Rosen-Absolue; Rosenholzöl;  
Rosenöl; Rosmarinöl; Salbeiöl dalmatinisch; Salbeiöl spanisch;  
Sandelholzöl; Selleriesamenöl; Spiklavendelöl; Sternanisöl; Styraxöl;  
Tagetesöl; Tannennadelöl; Tea-tree-Öl; Terpentinöl; Thymianöl;  
10 Tolubalsam; Tonka-Absolue; Tuberosen-Absolue; Vanilleextrakt;  
Veilchenblätter-Absolue; Verbenaöl; Vetiveröl; Wacholderbeeröl;  
Weinhefenöl; Wermutöl; Wintergrünöl; Ylangöl; Ysopöl; Zibet-Absolue;  
Zimtblätteröl; Zimtrindenöl sowie Fraktionen davon, bzw. daraus  
isolierten Inhaltsstoffen;

15 **Einzel-Riechstoffe** aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe, wie z.B. 3-  
Caren;  $\alpha$ -Pinen;  $\beta$ -Pinen;  $\alpha$ -Terpinen;  $\gamma$ -Terpinen; p-Cymol; Bisabolen;  
Camphen; Caryophyllen; Cedren; Farnesen; Limonen; Longifolen;  
Myrcen; Ocimen; Valencen; (E,Z)-1,3,5-Undecatrien; Styrol;  
Diphenylmethan;

20 der aliphatischen Alkohole wie z.B. Hexanol; Octanol; 3-Octanol; 2,6-  
Dimethylheptanol; 2-Methyl-2-heptanol; 2-Methyl-2-octanol; (E)-2-  
Hexenol; (E)- und (Z)-3-Hexenol; 1-Octen-3-ol; Gemisch von 3,4,5,6,6-  
Pentamethyl-3/4-hepten-2-ol und 3,5,6,6-Tetramethyl-4-  
methyleneheptan-2-ol; (E,Z)-2,6-Nonadienol; 3,7-Dimethyl-7-  
25 methoxyoctan-2-ol; 9-Decenol; 10-Undecenol; 4-Methyl-3-decen-5-ol;

der aliphatischen Aldehyde und deren Acetale wie z.B. Hexanal;  
Heptanal; Octanal; Nonanal; Decanal; Undecanal; Dodecanal;  
Tridecanal; 2-Methyloctanal; 2-Methylnonanal; (E)-2-Hexenal; (Z)-4-  
Heptenal; 2,6-Dimethyl-5-heptenal; 10-Undecenal; (E)-4-Decenal; 2-  
30 Dodecenal; 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal; 2,6,10-Trimethyl-5,9-



undecadienal; Heptanaldiethylacetal; 1,1-Dimethoxy-2,2,5-trimethyl-4-hexen; Citronellyloxyacetaldehyd; 1-(1-Methoxy-propoxy)-(E/Z)-3-hexen;

der aliphatischen Ketone und deren Oxime wie z.B. 2-Heptanon; 2-Octanon; 3-Octanon; 2-Nonanon; 5-Methyl-3-heptanon ; 5-Methyl-3-heptanonoxim; 2,4,4,7-Tetramethyl-6-octen-3-on; 6-Methyl-5-hepten-2-on;

der aliphatischen schwefelhaltigen Verbindungen wie z.B. 3-Methylthiohexanol; 3-Methylthiohexylacetat; 3-Mercaptohexanol; 3-Mercaptohexylacetat; 3-Mercaptohexylbutyrat; 3-Acetylthiohexylacetat; 1-Menthen-8-thiol;

der aliphatischen Nitrile wie z.B. 2-Nonensäurenitril; 2-Undecensäurenitril; 2-Tridecensäurenitril; 3,12-Tridecadiensäurenitril; 3,7-Dimethyl-2,6-octadien-säurenitril; 3,7-Dimethyl-6-octensäurenitril;

der Ester von aliphatischen Carbonsäuren wie z.B. (E)- und (Z)-3-Hexenylformiat; Ethylacetoacetat; Isoamylacetat; Hexylacetat; 3,5,5-Trimethylhexylacetat; 3-Methyl-2-butenylacetat; (E)-2-Hexenylacetat; (E)- und (Z)-3-Hexenylacetat; Octylacetat; 3-Octylacetat; 1-Octen-3-ylacetat; Ethylbutyrat; Butylbutyrat, ; Isoamylbutyrat; Hexylbutyrat; (E)- und (Z)-3-Hexenyl-isobutytrat; Hexylcrotonat; Ethylisovalerianat; Ethyl-2-methylpentanoat; Ethylhexanoat; Allylhexanoat; Ethylheptanoat; Allylheptanoat; Ethyloctanoat; Ethyl-(E,Z)-2,4-decadienoat; Methyl-2-octinat; Methyl-2-noninat; Allyl-2-isoamyloxyacetat; Methyl-3,7-dimethyl-2,6-octadienoat; 4-Methyl-2-pentyl-crotonat;

der acyclischen Terpenalkohole wie z. B. Citronellol; Geraniol; Nerol; Linalool; Lavadulol; Nerolidol; Farnesol; Tetrahydrolinalool; Tetrahydrogeraniol; 2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyloctan-2-ol; 2-Methyl-6-methylen-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyl-5,7-octadien-2-ol; 2,6-Dimethyl-3,5-octadien-2-ol; 3,7-Dimethyl-4,6-octadien-3-ol; 3,7-

Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol 2,6-Dimethyl-2,5,7-octatrien-1-ol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tiglinate und 3-Methyl-2-butenate;

5 der acyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z. B. Geranial; Neral; Citronellal; 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal; 7-Methoxy-3,7-dimethyloctanal; 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal; Geranylaceton; sowie die Dimethyl- und Diethylacetale von Geranial, Neral, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal;

10 der cyclischen Terpenalkohole wie z. B. Menthol; Isopulegol; alpha-Terpineol; Terpinenol-4; Menthane-8-ol; Menthane-1-ol; Menthane-7-ol; Borneol; Isoborneol; Linalooloxid; Nopol; Cedrol; Ambrinol; Vetiverol; Guajol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tiglinate  
15 und 3-Methyl-2-butenate;

der cyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z. B. Menthon; Isomenthon ; 8-Mercaptomenthan-3-on ; Carvon; Campher; Fenchon; alpha-Ionon; beta-Ionon; alpha-n-Methylionon; beta-n-Methylionon; alpha-Isomethylionon; beta-Isomethylionon; alpha-Iron; alpha-Damascon; beta-Damascon; beta-Damascenon; delta-Damascon; gamma-Damascon; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-2-buten-1-on; 1,3,4,6,7,8a-Hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-2H-2,4a-methanonaphthalen-8(5H)-on; 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal; Nootkaton ; Dihydronootkaton ; 4,6,8-Megastigmatrien-  
20 3-on; alpha-Sinensal ; beta-Sinensal ; acetyliertes Cedernholzöl (Methylcedrylketon);

der cyclischen Alkohole wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanol ; 3,3,5-Trimethylcyclohexanol; 3-Isocamphylcyclohexanol; 2,6,9-Trimethyl-

Z2,Z5,E9-cyclododecatrien-1-ol; 2-Isobutyl-4-methyltetrahydro-2H-pyran-4-ol;

der cycloaliphatischen Alkohole wie z.B. alpha,3,3-Trimethylcyclohexylmethanol; 1-(4-Isopropylcyclohexyl)ethanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)butanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-pentan-2-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 3,3-Dimethyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)pentan-3-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)hexan-3-ol;

der cyclischen und cycloaliphatischen Ether wie z.B. Cineol; Cedrylmethylether; Cyclododecylmethylether; 1,1-Dimethoxycyclododecan; (Ethoxymethoxy)cyclododecan; alpha-Cedrenepoxid; 3a,6,6,9a-Tetramethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 3a-Ethyl-6,6,9a-trimethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 1,5,9-Trimethyl-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dien; Rosenoxid; 2-(2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-5-methyl-5-(1-methylpropyl)-1,3-dioxan;

der cyclischen und makrocyclischen Ketone wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanon; 2,2,5-Trimethyl-5-pentylcyclopentanon; 2-Heptylcyclopentanon; 2-Pentylcyclopentanon; 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-cis-2-penten-1-yl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-2-pentyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-4-cyclopentadecenon; 3-Methyl-5-cyclopentadecenon; 3-Methylcyclopentadecanon; 4-(1-Ethoxyvinyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanon; 4-tert.-Pentylcyclohexanon; 5-Cyclohexadecen-1-on; 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanon; 8-Cyclohexadecen-1-on; 9-Cycloheptadecen-1-on; Cyclopentadecanon; Cyclohexadecanon;

der cycloaliphatischen Aldehyde wie z.B. 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 2-Methyl-4-(2,2,6-trimethyl-cyclohexen-1-yl)-2-butenal; 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexencarbaldehyd; 4-(4-Methyl-3-penten-1-yl)-3-cyclohexencarbaldehyd;

5 der cycloaliphatischen Ketone wie z. B. 1-(3,3-Dimethylcyclohexyl)-4-penten-1-on; 2,2-Dimethyl-1-(2,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-1-propanon; 1-(5,5-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-4-penten-1-on; 2,3,8,8-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2-naphtalenylmethylketon; Methyl-2,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrienylketon; tert.-Butyl-(2,4-  
10 dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)keton;

der Ester cyclischer Alkohole wie z.B. 2-tert-Butylcyclohexylacetat; 4-tert-Butylcyclohexylacetat; 2-tert-Pentylcyclohexylacetat; 4-tert-Pentylcyclohexylacetat; 3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat; Decahydro-2-naphthylacetat; 2-Cyclopentylcyclopentylcrotonat; 3-Pentyltetrahydro-2H-  
15 pyran-4-ylacetat; Decahydro-2,5,5,8a-tetramethyl-2-naphthylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylpropionat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylisobutyrat; 4,7-Methano-octahydro-5, bzw. 6-indenylacetat;

20 der Ester cycloaliphatischer Alkohole wie z.B. 1-Cyclohexylethylcrotonat;;

der Ester cycloaliphatischer Carbonsäuren wie z. B. Allyl-3-cyclohexylpropionat; Allylcyclohexyloxyacetat; cis- und trans-Methyldihydrojasmonat; cis- und trans-Methyljasmonat; Methyl-2-hexyl-  
25 3-oxocyclopentancarboxylat; Ethyl-2-ethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2,3,6,6-tetramethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-acetat;

der araliphatischen Alkohole wie z.B. Benzylalkohol; 1-Phenylethylalkohol; 2-Phenylethylalkohol; 3-Phenylpropanol; 2-Phenylpropanol; 2-Phenoxyethanol; 2,2-Dimethyl-3-phenylpropanol; 2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)propanol; 1,1-Dimethyl-2-phenylethylalkohol; 1,1-Dimethyl-3-phenylpropanol; 1-Ethyl-1-methyl-3-phenylpropanol; 2-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Phenyl-2-propen-1-ol; 4-Methoxybenzylalkohol; 1-(4-Isopropylphenyl)ethanol;

der Ester von araliphatischen Alkoholen und aliphatischen Carbonsäuren wie z.B. Benzylacetat; Benzylpropionat; Benzylisobutyrat; Benzylisovalerianat; 2-Phenylethylacetat; 2-Phenylethylpropionat; 2-Phenylethylisobutyrat; 2-Phenylethylisovalerianat; 1-Phenylethylacetat; alpha-Trichlormethylbenzylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylbutyrat; Cinnamylacetat; 2-Phenoxyethylisobutyrat; 4-Methoxybenzylacetat;

der araliphatischen Ether wie z.B. 2-Phenylethylmethylether; 2-Phenylethylisoamylether; 2-Phenylethyl-1-ethoxyethylether; Phenylacetaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehyddiethylacetal; Hydratropaaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehydglycerinacetal; 2,4,6-Trimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan; 4,4a,5,9b-Tetrahydroindeno[1,2-d]-m-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-dimethylindeno[1,2-d]-m-dioxin;

der aromatischen und araliphatischen Aldehyde wie z. B. Benzaldehyd; Phenylacetaldehyd; 3-Phenylpropanal; Hydratropaaldehyd; 4-Methylbenzaldehyd; 4-Methylphenylacetaldehyd; 3-(4-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropanal; 2-Methyl-3-(4-isopropylphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-isobutylphenyl)propanal; 3-(4-tert.-Butylphenyl)propanal; Zimtaldehyd; alpha-Butylzimtaldehyd; alpha-Amylzimtaldehyd; alpha-Hexylzimtaldehyd; 3-Methyl-5-phenylpentanal; 4-Methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-ethoxybenzaldehyd; 3,4-

Methylendioxybenzaldehyd; 3,4-Dimethoxybenzaldehyd; 2-Methyl-3-(4-methoxyphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-methylendioxyphenyl)propanal;

der aromatischen und araliphatischen Ketone wie z.B. Acetophenon; 4-Methylacetophenon; 4-Methoxyacetophenon; 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylacetophenon; 4-Phenyl-2-butanon; 4-(4-Hydroxyphenyl)-2-butanon; 1-(2-Naphthalenyl)ethanon; 2-Benzofuranylethanon; (3-Methyl-2-benzofuranyl)ethanon; Benzophenon; 1,1,2,3,3,6-Hexamethyl-5-indanylmethylketon; 6-tert.-Butyl-1,1-dimethyl-4-indanylmethylketon; 1-[2,3-dihydro-1,1,2,6-tetramethyl-3-(1-methylethyl)-1H-5-indenyl]ethanon; 5',6',7',8'-Tetrahydro-3',5',5',6',8',8'-hexamethyl-2-acetonaphthon;

der aromatischen und araliphatischen Carbonsäuren und deren Ester wie z.B. Benzoesäure; Phenylessigsäure; Methylbenzoat; Ethylbenzoat; Hexylbenzoat; Benzyl-benzoat; Methylphenylacetat; Ethylphenylacetat; Geranylphenylacetat; Phenylethyl-phenylacetat; Methylcinnamat; Ethylcinnamat; Benzylcinnamat; Phenylethylcinnamat; Cinnamylcinnamat; Allylphenoxyacetat; Methylsalicylat; Isoamylsalicylat; Hexylsalicylat; Cyclohexylsalicylat; Cis-3-Hexenylsalicylat; Benzylsalicylat; Phenylethylsalicylat; Methyl-2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoat; Ethyl-3-phenylglycidat; Ethyl-3-methyl-3-phenylglycidat;

der stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen wie z.B. 2,4,6-Trinitro-1,3-dimethyl-5-tert.-butylbenzol; 3,5-Dinitro-2,6-dimethyl-4-tert.-butylacetophenon; Zimtsäurenitril; 3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäurenitril; 3-Methyl-5-phenylpentensäurenitril; Methylantranilat; Methy-N-methylantranilat; Schiff'sche Basen von Methylantranilat mit 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal oder 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 6-Isopropylchinolin; 6-Isobutylchinolin; 6-sec.-Butylchinolin; 2-(3-Phenylpropyl)pyridin; Indol; Skatol; 2-Methoxy-3-isopropylpyrazin; 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin;

der Phenole, Phenylether und Phenylester wie z.B. Estragol; Anethol; Eugenol; Eugenylmethylether; Isoeugenol; Isoeugenylmethylether; Thymol; Carvacrol; Diphenylether; beta-Naphthylmethylether; beta-Naphthylethylether; beta-Naphthylisobutylether; 1,4-Dimethoxybenzol; Eugenylacetat; 2-Methoxy-4-methylphenol; 2-Ethoxy-5-(1-propenyl)phenol; p-Kresylphenylacetat;

der heterocyclischen Verbindungen wie z.B. 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-2H-furan-3-on; 2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-2H-furan-3-on; 3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-on; 2-Ethyl-3-hydroxy-4H-pyran-4-on;

der Lactone wie z.B. 1,4-Octanolid; 3-Methyl-1,4-octanolid; 1,4-Nonanolid; 1,4-Decanolid; 8-Decen-1,4-olid; 1,4-Undecanolid; 1,4-Dodecanolid; 1,5-Decanolid; 1,5-Dodecanolid; 4-Methyl-1,4-decanolid; 1,15-Pentadecanolid; cis- und trans-11-Pentadecen-1,15-olid; cis- und trans-12-Pentadecen-1,15-olid; 1,16-Hexadecanolid; 9-Hexadecen-1,16-olid; 10-Oxa-1,16-hexadecanolid; 11-Oxa-1,16-hexadecanolid; 12-Oxa-1,16-hexadecanolid; Ethylen-1,12-dodecandioat; Ethylen-1,13-tridecandioat; Cumarin; 2,3-Dihydrocumarin; Octahydrocumarin.

In Parfümkompositionen beträgt die eingesetzte Menge des erfindungsgemäßen Alkohols 0,01 bis 99,9 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 90 Gew.% und besonders bevorzugt 0,5 bis 70 Gew.%, bezogen auf die gesamte Parfümöl-Komposition.

Nachfolgend wird die Erfindung in einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

#### Parfümkomposition mit 3-Cyclohexenyl-1-propanol

Allylcyclohexylpropionat	3,00
Amylsalicylate	2,00
Benzylacetate	64,00
Citral 10%DPG	2,00
Citronellol inactive	122,00

Cyclamenaldehyde	9,00
Dihydromyrcenol	3,00
Dimethylbenzylcarbinyacetat	3,00
Ethylsalicylat 10%DPG	2,00
Eugenol	3,00
Indoflor 10 %DPG <sup>1)</sup>	16,00
Galaxolide 50%DEP <sup>2)</sup>	164,00
Geraniol synth.	34,00
Dihydromethyljasmonate	6,00
Heliotropin	4,00
Hexylzimtaldehyd	121,00
2,4-Dimethyl-3-cyclohexene-1-carbaldehyde	3,00
Hydroxycitronellal	42,00
Indol	6,00
Isobutylsalicylat	1,00
Lavandinöl	6,00
Lemonöl	2,00
Acetylcedren	9,00
Lilial <sup>3)</sup>	190,00
Linalool synth.	32,00
Linalylacetat synth.	8,00
Methylantranilat 10%DPG	4,00
Nerol	8,00
Orangenöl	6,00
Phantolide <sup>4)</sup>	4,00
Phenylacetaldehyddimethylacetal	6,00
Phenylethylalkohol	74,00
Rosatol 10%DPG	6,00
Sandelholzöl	3,00
Sandranol <sup>5)</sup>	16,00
Skatol 1%DPG	2,00
Tonalid <sup>6)</sup>	2,00
Trifernal <sup>7)</sup>	2,00
3-Cyclohexenyl-1-propanol	<u>10,00</u>
Gesamt	1000,00

1) Handelsname der Fa. Symrise, Holzminden, D

2) Handelsname der Fa. IFF, New Jersey, US

3) Handelsname der Fa. Givaudan, Zürich, CH

5 4),6) Handelsname der Fa. PFW, Barneveld, NL

5) Handelsname der Fa. Symrise, Holzminden, D

7) Handelsname der Fa. Firmenich, Genf, CH

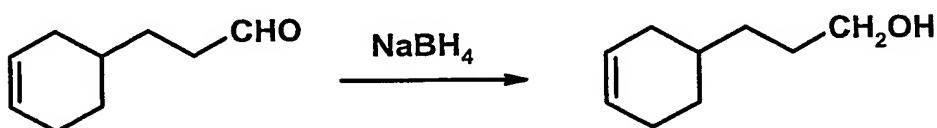
Geruchsbeschreibung der Parfümkomposition: blumig, Maiglöckchen,

10 sehr natürlich, sehr weich, Iris.



Nach Meinung der Parfümeure erwacht diese Riechstoffkomposition dadurch zu neuem Leben. Der Eindruck von Blumigkeit wird erheblich verstärkt. 3-Cyclohexenyl-1-propanol fügt sich gut in die Komposition ein und kombiniert gleichzeitig die animalischen Aspekte wie z.B. Indol  
5 hervorragend mit den blumigen Noten. Es verleiht der Komposition einen gewissen Glanz, rundet sie ab und verleiht ihr Natürlichkeit. Außerdem besitzt 3-Cyclohexenyl-1-propanol eine starke fixierende Wirkung.

Darstellung von 3-Cyclohexenyl-1-propanol



69 g (0,5 mol) 3-Cyclohexenyl-1-propanal - ein kommerziell erhältliches Hydroformylierungsprodukt von Vinylcyclohexen - wurden in 150 ml Methanol vorgelegt. Anschließend wurde eine Lösung aus 9 g (0,24 mol) Natriumborhydrid und 0,094 g 50%ige Natronlauge in 25 g Wasser so  
15 zugetropft, dass die Innentemperatur 30°C nicht überschritt. Es wurde weitere 2 h bei 20°C gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel weitgehend abgezogen. Der Rückstand wurde mit 20 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das  
20 Lösungsmittel abgezogen und im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 63 g (90 %) und Sdp.: 105°C / 5 mbar

Spektroskopische Daten von 3-Cyclohexenyl-1-propanol:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, TMS= 0 ppm):  $\delta$  = 5,65 (s, 2 H); 3,6 (t, 2 H,  $J$ = 6 Hz); 3,42 (s, 1 H); 2,0 – 2,15 (m, 3 H); 1,5 – 1,8 (m, 5 H); 1,18 – 1,28 (m, 3 H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  = 25,26; 28,91; 30,02; 31, 86; 32,68;  
5 33,36; 62,68; 126,22; 126,71.

MS (m/e, %): 140 (M,10); 122 (15); 107(15); 96 (15); 94 (50); 93 (45); 81 (55); 80 (70); 79 (100); 67 (25).

Patentansprüche

1. Verwendung von 3-Cyclohexenyl-1-propanol als Riechstoff.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 3-Cyclohexenyl-1-propanol zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken einer zimtartigen Geruchsnote dient.
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 3-Cyclohexenyl-1-propanol zum Vermitteln, Modifizieren und/oder Verstärken eines Geruchs mit einer oder mehreren der Noten Hydrozimtalkohol-artig, pilzig, heuig, zimtig, balsamisch, blumig und/oder eines Nachgeruchs mit einer oder mehreren der Noten rosig, fruchtig, Damascenon-artig dient.
4. Riechstoffkomposition oder parfümierter Artikel enthaltend 3-Cyclohexenyl-1-propanol.
5. Riechstoffkomposition oder parfümierter Artikel nach Anspruch 4, enthaltend eine Menge an 3-Cyclohexenyl-1-propanol, die ausreicht, um eine zimtartige Geruchsnote zu vermitteln, zu modifizieren und/oder zu verstärken.
6. Riechstoffkomposition oder parfümierter Artikel nach Anspruch 4, enthaltend eine Menge an 3-Cyclohexenyl-1-propanol, die ausreicht, um eine oder mehrere der Geruchsnoten Hydrozimtalkohol-artig, pilzig, heuig, zimtig, balsamisch, blumig und/oder eine oder mehrere der Nachgeruchsnoten rosig, fruchtig, Damascenon-artig zu vermitteln, zu modifizieren und/oder zu verstärken.
7. Riechstoffkomposition nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Riechstoffkompositionen eine

Parfümöl-Komposition ist und eine eingesetzte Menge an 3-Cyclohexenyl-1-propanol 0,01 bis 99,9 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 90 Gew.% und besonders bevorzugt 0,5 bis 70 Gew.%, bezogen auf die gesamte Parfümöl-Komposition, beträgt.

- 5 8. Verfahren zur Herstellung einer Riechstoffkomposition, mit folgendem Schritt:

- Vermischen von 3-Cyclohexenyl-1-propanol mit üblichen Bestandteilen einer Riechstoffkomposition, wobei das 3-Cyclohexenyl-1-propanol in einer Menge eingesetzt wird, die ausreicht, um den der Riechstoffkomposition eine Geruchsnote zu vermitteln, zu modifizieren und/oder zu verstärken.

10

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine neuartige Verwendung von 3-Cyclohexenyl-1-propanol, die Verbindung enthaltende Riechstoffkompositionen und parfümierte Artikel sowie ein Verfahren zur Herstellung einer

5 Riechstoffkomposition mit der Verbindung.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**